

МЕХАНИЗМ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОКИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА С МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КРЕМНИЕМ

С. Д. Бринкевич^{1*}, Е. В. Гринюк¹, Д. И. Бринкевич¹, Р. Л. Свердлов¹,
В. С. Просолович¹, А. Н. Петлицкий²

УДК 535.3:548.0

¹ Белорусский государственный университет,
220030, Минск, Беларусь; e-mail: brinkevichsd@bsu.by

² ГЦ “Белмикрoанализ” ОАО “ИНТЕГРАЛ” — управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”,
220600, Минск, Беларусь; e-mail: petan@tut.by

(Поступила 11 мая 2020)

Методом ИК-Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы радиационно-индуцированные процессы, протекающие при имплантации ионов бора и фосфора в пленки позитивного диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 на кремнии. Установлено, что усиление адгезии резиста к монокристаллическому кремнию обусловлено образованием сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильной группой 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты.

Ключевые слова: спектр нарушенного полного внутреннего отражения, диазохинон-новолачный фоторезист, имплантация, адгезия, кремний.

Radiation-induced processes taking place at boron and phosphorus ions implantation in the positive FN9120 diazoquinone-novolac photoresist films on silicon were studied by the method of IR- Fourier spectroscopy of frustrated total internal reflection. It was established, that strengthening of photoresist adhesion to monocrystalline silicon is caused by the formation of ester linkages between hydroxyl groups on the surface of oxide layer of silicon wafer and carboxylic groups of 1H-inden-3-carbohylic acid.

Keywords: spectrum of frustrated total internal reflection, diazoquinone-novolac photoresist, implantation, adhesion, silicon.

Введение. Один из наиболее перспективных методов управления электрофизическими, прочностными и биологическими свойствами приповерхностных слоев полимеров — ионная имплантация (ИИ) [1, 2]. В последние годы интерес к исследованию индуцированных ионным облучением процессов в полимерных материалах обусловлен острой потребностью разработки новых материалов для применений в различных сферах деятельности, в частности в космической технике и медицине [1, 3]. ИИ широко применяется также в современной электронике, позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси, характеризуется универсальностью и гибкостью процесса. Основным материалом для изготовления полупроводниковых приборов служит кремний. При формировании приборов в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы [4]. Взаимодействие ДХН-резистов с УФ, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно, в то время как процессы, индуцированные ионным облучением, изучены недостаточно, несмотря на то, что они могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов [4—7].

MECHANISM OF ADHESIVE INTERACTION OF DIAZOQUINONE-NOVOLAC PHOTORESIST FILMS WITH MONOCRYSTALLINE SILICON

S. D. Brinkevich^{1*}, E. V. Grinyuk¹, D. I. Brinkevich¹, R. L. Sverdlov¹, V. S. Prosolovich¹,
A. N. Pyatlitski² (¹ Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; e-mail: brinkevichsd@bsu.by;

² JSC “INTEGRAL” – Holding Management Company, Minsk, 220600, Belarus; e-mail: petan@tut.by)

Ранее [8—10] было показано, что при ИИ полимеров радиационно-индуцированные процессы протекают не только в области пробега ионов, но и за его пределами. В частности, в [10] обнаружено, что имплантация ионов B^+ и P^+ приводит к усилению адгезионного взаимодействия пленки ДХН-резиста с кремнием. Однако механизм радиационно-индуцированных процессов, ответственных за изменение адгезионных свойств ДХН-резистов к кремнию, не установлен.

Для исследования тонких пленок широко применяется метод ИК-Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), позволяющий получать количественную информацию о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом агрегатном состоянии [11]. Исследования спектров НПВО пленок ДХН-фоторезистов на поверхности пластин монокристаллического кремния, облученных ионами, ранее не проводились.

Цель настоящей работы — установление механизма адгезионного взаимодействия ДХН-резиста с монокристаллическим кремнием.

Эксперимент. Пленки позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы, толщиной 1.0, 1.8 и 2.5 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования [9]. Толщина h пленки фоторезиста определялась скоростью вращения ротора центрифуги: 1.0 мкм при $\nu = 8300$ об/мин, 1.8 мкм при $\nu = 2900$ об/мин и 2.5 мкм при $\nu = 1200$ об/мин. В качестве подложек использованы пластины диаметром 100 мм монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Перед формированием пленки фоторезиста пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения ротора центрифуги 40 с. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50—55 мин при температуре 88 °С. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по пяти фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине.

Имплантация ионами фосфора P^+ (энергия 100 кэВ) и бора B^+ (энергия 60 кэВ) дозой $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ проводилась в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на ионно-лучевом ускорителе “Везувий-6”. Спектры НПВО структур фоторезист/кремний в диапазоне 400—4000 см^{-1} зарегистрированы при комнатной температуре ИК-Фурье-спектрофотометром ALPNA (Bruker Optik GmbH). Разрешение 2 см^{-1} , количество сканов 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Результаты и их обсуждение. Ранее в [10] при изучении адгезионных свойств имплантированных ионами B^+ и P^+ структур фоторезист/кремний было высказано предположение, что основной причиной усиления адгезии между кремнием и ДХН-фоторезистом является образование новых C—O—Si-связей на границе раздела фоторезист/кремний. Для проверки этого предположения изучены ИК спектры НПВО тетраэтоксисилана (рис. 1), содержащего связь Si—O—C, и проведено сопоставление их со спектрами исходных и имплантированных структур фоторезист/кремний. Отметим, что

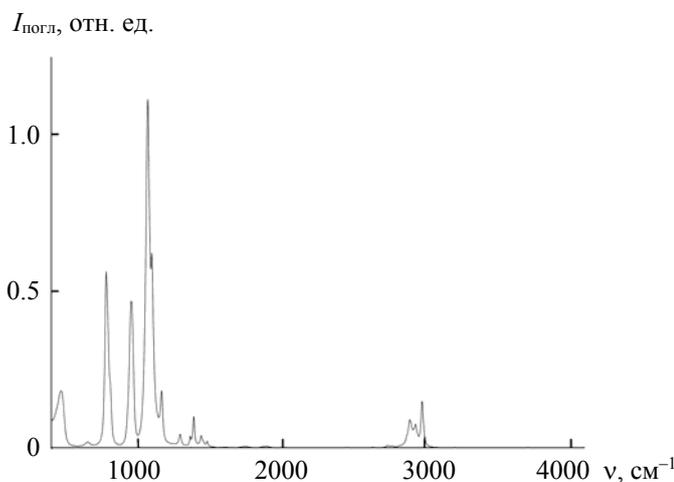


Рис. 1. Спектр НПВО тетраэтоксисилана

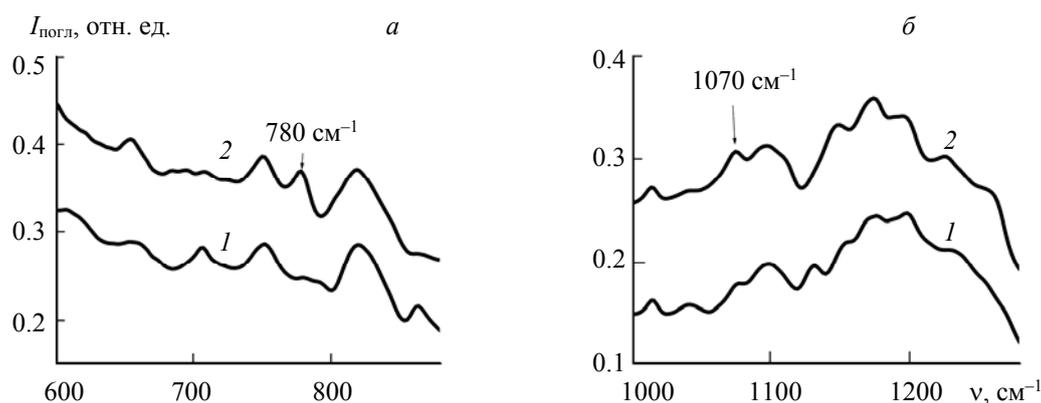


Рис. 2. Спектры НПВО исходных (1) и имплантированных ионами B^+ дозой $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) пленок ФП9120 толщиной 2.5 мкм на кремнии в областях 600—860 (а) и 1000—1250 см^{-1} (б)

имплантация легкими (B^+ , P^+) и тяжелыми (Sb^+) ионами по-разному влияет на адгезионные свойства фоторезиста ФП9120 к кремнию. При внедрении ионов B^+ и P^+ адгезия усиливается [10], а при имплантации Sb^+ , наоборот, ухудшается [12].

В спектре тетраэтоксисилана наиболее интенсивные линии НПВО, обусловленные колебаниями Si–O–C-группы, наблюдаются при ~ 1070 и $\sim 780 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Эти полосы присутствуют и в спектрах пленок фоторезиста ФП9120 (рис. 2), причем их интенсивность существенно зависит от вида имплантированных ионов и коррелирует с адгезионными свойствами резиста. Так, в спектре НПВО структур фоторезист/кремний после ионной имплантации ионов B^+ проявляется достаточно интенсивная полоса $\sim 780 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а, кривая 2). Для исходных неимплантированных пленок эта полоса едва заметна на фоне шумов (кривая 1).

При имплантации ионов P^+ интенсивность полосы 780 см^{-1} выше, чем для образцов, имплантированных B^+ , при одинаковой дозе ионов $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3). Это хорошо коррелирует с тем, что адгезия имплантированных P^+ образцов выше, чем при имплантации ионов B^+ [10]. Ранее было установлено, что в структурах ФП9120/кремний, имплантированных большими дозами ионов Sb^+ , адгезия фоторезиста к кремнию снижается на порядок [12]. В спектрах указанных структур не обнаружено полос с максимумами при ~ 780 и $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$, ответственных за колебания C–O–Si-связей. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что адгезия между кремнием и ДХН-фоторезистом обусловлена образованием C–O–Si-связей на границе раздела фоторезист/кремний.

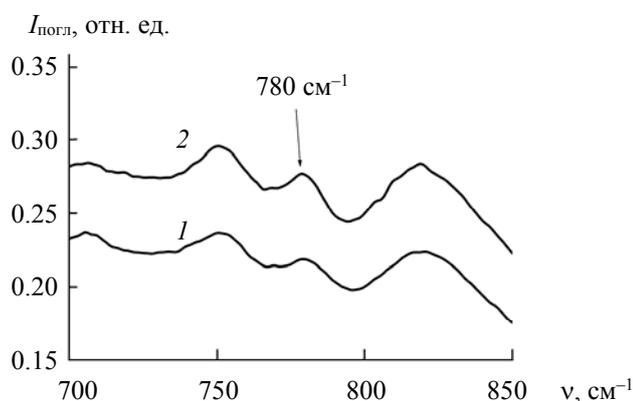


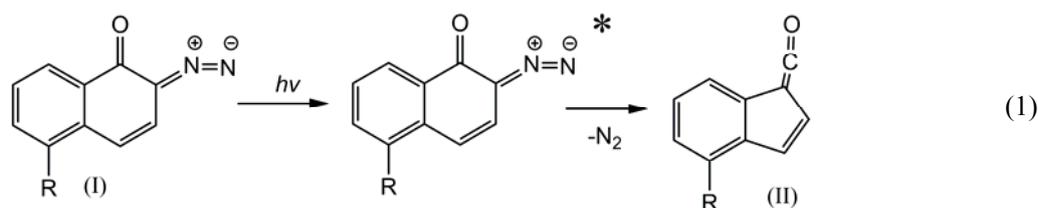
Рис. 3. Спектры НПВО имплантированных ионами B^+ (1) и P^+ (2) дозой $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм на кремнии

Анализ поведения полосы $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ затруднен в связи с частичным наложением на нее полосы с максимумом при $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями С–О-связей в R–O–CO–Ag-фрагменте [13, 14]. Так, в исходных неимплантированных структурах фоторезист/кремний полоса $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ проявляется как едва заметный максимум на низкоэнергетическом крыле широкой полосы с максимумом $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б, кривая 1). После ионной имплантации V^+ интенсивность максимума при 1070 см^{-1} возрастает и становится сравнимой с полосой при $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2). Эти данные подтверждают сделанный выше вывод об образовании адгезионных Si–O–C-связей в результате ИИ.

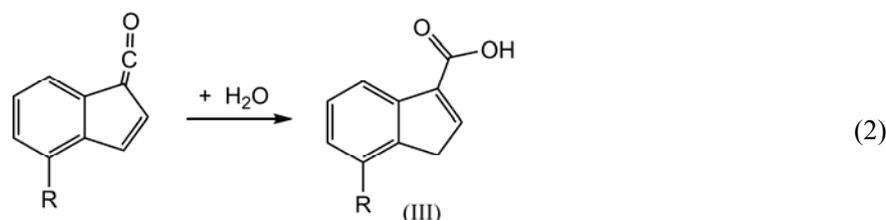
Полосы при ~ 780 и $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются только в спектрах пленок фоторезиста толщиной $\leq 2.5 \text{ мкм}$. При увеличении толщины пленки до 5 мкм эти полосы слабо заметны на фоне шума. Это может быть обусловлено тем, что толщина адгезионного слоя на границе раздела полимер/кремний $\sim 100 \text{ нм}$ [13]. Поэтому вклад адгезионного слоя в спектры НПВО с увеличением толщины пленки снижается.

Третья по интенсивности полоса НПВО тетраэтоксисилана с максимумом при $\sim 970 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1) наблюдается только для образцов пленок фоторезиста толщиной 1 мкм . При этом ее интенсивность очень мала (едва заметна на фоне шумов) и она не пригодна для анализа.

Основной причиной увеличения адгезии фенолформальдегидного фоторезиста ФП9120 к кремнию после имплантации ионов V^+ и P^+ , согласно [10], являются радиационно-индуцированные процессы с участием его фоточувствительного компонента — ортонафтохинондиазида (I). Это соединение, химически привитое к фенолформальдегидной смоле, способно под действием фотонов с энергией $2.8\text{--}4.0 \text{ эВ}$ (УФ излучение) претерпевать деазотирование с образованием высокорреакционно-способного кетена (II) [3, 12]:

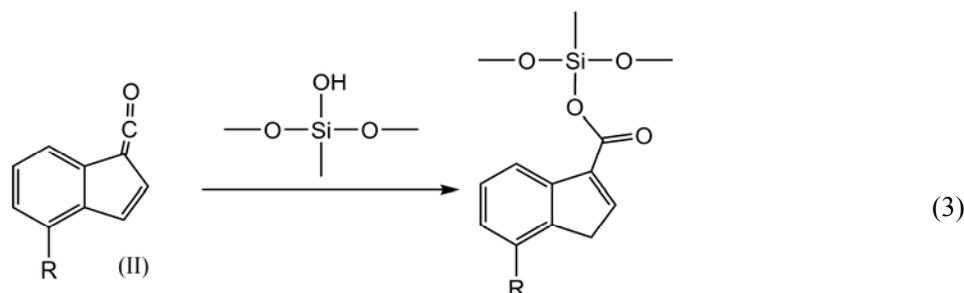


В условиях фотолитографического процесса соединение (II) быстро взаимодействует с водой, содержащейся в пленке в количестве $\sim 1\%$:



что приводит к образованию 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты (III), которая и обуславливает увеличение растворимости “засвеченных областей” резиста в $0.1\text{--}0.3 \text{ М}$ водных растворах NaOH и других щелочных травителей [4, 5, 12].

Увеличение адгезии к кремниевой подложке фоторезиста при ИИ ионов V^+ и P^+ , как предположено в [10], может быть связано с реализацией реакции



поскольку при проведении этой технологической операции (в условиях глубокого вакуума 10^{-5} Па) вода практически полностью удаляется из пленки.

О наличии кетена, необходимого для протекания реакции (3) в имплантированных структурах фоторезист/кремний, свидетельствует полоса НПВО в диапазоне 2100—2170 см^{-2} (рис. 4, кривая 2), обусловленная валентными колебаниями кумулятивных двойных связей $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ [14, 15]. Отметим, что в спектрах необлученных структур фоторезист/кремний эта полоса отсутствует (кривая 1).

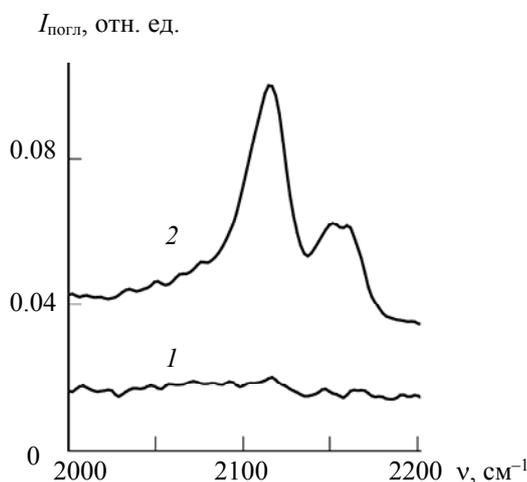


Рис. 4. Спектры НПВО исходных (1) и имплантированных ионами V^+ дозой $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) пленок ФП9120 толщиной 2.5 $\mu\text{м}$ на кремнии в области валентных колебаний кумулятивных двойных связей $\text{C}=\text{C}=\text{O}$

Образование новых сложноэфирных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ происходит на глубинах, существенно (в 5—15 раз) превышающих проецируемый пробег ионов в исследуемых полимерных пленках. Поэтому деазотирование фоточувствительного компонента фоторезиста происходит вследствие переноса низкоэнергетического возбуждения ($<4 \text{ эВ}$) из области термализации ионов, где активно происходят нейтрализация разноименных ионов и рекомбинация радикалов, по макромолекулярным цепям к границе раздела фаз полимер/кремний [10].

Возможны и другие механизмы адгезионного взаимодействия полимера с монокристаллическим кремнием. Так, в [16] отмечалось формирование водородных связей на границе раздела полиакриламид/кремний, что проявлялось в спектре увеличением интенсивности и смещением максимума при 1107 см^{-1} валентных колебаний связей $\text{Si}-\text{O}$. В наших экспериментах при имплантации V^+ , наоборот, обнаружено снижение интенсивности полосы с максимумом при $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$. Не наблюдалось также существенной трансформации спектра НПВО в области валентных колебаний OH -групп, связанных водородной связью [17]. Описано также формирование $\text{Si}-\text{C}$ -связей у границы раздела полимер/кремний. Однако для этого требуется специальная обработка поверхности кремния [18].

Заключение. С использованием ИК-Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения получены свидетельства образования сложноэфирных сшивок (новой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$) между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильной группой 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты, что может быть причиной увеличения адгезии диазохинон-новолачного резиста ФП9120 к монокристаллическому кремнию при имплантации ионов V^+ и P^+ .

- [1] A. Kondyurin, M. Bilek. Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space, Elsevier (2015)
 [2] R. J. Composto, R. M. Walters, J. Genze. Mater. Sci Eng.: R: Rep., **38**, N 3-4 (2002) 107—180
 [3] А. Н. Доронин, А. П. Тютнев, В. С. Саенко, Е. Д. Пожидаев. Перспект. материалы, № 2 (2001) 15—22
 [4] У. Моро. Микролитография. Принципы, методы, материалы, в 2-х ч., Москва, Мир (1990) [W. M. Moreau. Semiconductor Lithography. Principles, Practices and Materials, New York, London, Plenum Press (1988)]

- [5] **Roy Debmalya, P. K. Basu, P. Raghunathan, S. V. Eswaran.** *Magn. Res. Chem.*, **41** (2003) 84—90
- [6] **В. И. Лебедев, В. Е. Котомина, С. В. Зеленцов, Е. С. Леонов, К. В. Сидоренко.** *Вестн. Нижегород. ун-та. Химия*, № 1 (2014) 178—182
- [7] **J. S. Martins, D. G. A. L. Borges, R. C. Machado, A. G. Carpanez, R. M. Grazul, F. Zappa, W. S. Melo, M. L. M. Rocco, R. R. Pinho, C. R. A. Lima.** *Eur. Polym. J.*, **59** (2014) 1—7
- [8] **Д. И. Бринкевич, А. А. Харченко, С. Д. Бринкевич, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, Р. И. Хайбуллин.** *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.*, № 8 (2017) 25—30
- [9] **Д. И. Бринкевич, А. А. Харченко, В. С. Просолович, В. Б. Оджаев, С. Д. Бринкевич, Ю. Н. Янковский.** *Микроэлектроника*, **48**, № 3 (2019) 235—239
- [10] **С. А. Вабищевич, С. Д. Бринкевич, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович.** *Химия высоких энергий*, **54**, № 1 (2020) 54—59
- [11] **Ю. Беккер.** *Спектроскопия*, Москва, Техносфера (2009) [**J. Vocker.** *Spektroskopie. Vogel Industrie Medien GmbH & Co KG. Wurzburg* (1997)]
- [12] **Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, В. Б. Оджаев, В. С. Просолович.** *Микроэлектроника*, **43**, № 3 (2014) 193—199
- [13] **R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, J. M. Torkelson.** *Science*, **309**, N 5733 (2005) 456—459
- [14] **Б. Н. Тарасевич.** *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*, Москва, МГУ (2012)
- [15] **Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффельтер.** *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*, Москва, Мир, Бином (2006)
- [16] **Lu Xiaolin, Mi Yongli.** *Macromolecules*, **38**, N 3 (2005) 839—843
- [17] **В. С. Просолович, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, Е. В. Гринюк, Ю. Н. Янковский.** *Матер. 13 междунар. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом”*, Минск, 30.09—3.10.2019, Минск, Изд. центр БГУ (2019) 169—171
- [18] **J. Hanisch, K. Hinrichs, J. Rappich.** *ACS Appl. Matter. Interfaces*, **11**, N 34 (2019) 31434—31440